

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 344 847 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

17.09.2003 Patentblatt 2003/38

(51) Int Cl.7: **C25C 3/20**

(21) Anmeldenummer: **01811170.8**

(22) Anmeldetag: **03.12.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Alcan Technology & Management AG**
8212 Neuhausen am Rheinfall (CH)

(72) Erfinder: **Béran, Pierre**
1920 Martigny (CH)

(54) **Regulierung einer Aluminiumelektrolysezelle**

(57) Verfahren zur automatischen Regulierung des Bades einer Elektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium aus in einer Kryolithschmelze gelöstem Aluminiumoxid. Der Wirkungsgrad der Aluminiumelektrolyse wird optimiert, indem jeweils in bestimmten Intervallen aus einer mehrere Parameter umfassenden Serie von Messwerten der individuelle Zustand der Elektrolysezelle analysiert und aufgrund des aktuellen Zustandes

und unter Berücksichtigung der früheren Zustände die für das weitere Elektrolyseverfahren optimale Elektrolytemperatur und die optimale AlF_3 -Überschussskonzentration durch Berechnung und entsprechende Einstellung der für das weitere Elektrolyseverfahren benötigten Elektrolysesollspannung und AlF_3 -Zufuhr rate geregelt werden.

EP 1 344 847 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur automatischen Regulierung des Bades einer Elektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium aus in einer Kryolithschmelze gelöstem Aluminiumoxid.

[0002] Die technische Erzeugung von Primär- oder Hüttenaluminium geschieht üblicherweise durch eine Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid in einem im Wesentlichen aus einer Kryolithschmelze (Na_3AlF_6) bestehenden Elektrolyten. Der Elektrolyt oder das Bad befindet sich dabei in einer mit Kohlenstoff ausgekleideten Stahlwanne, wobei der Kohlenstoff als Kathode dient. Über der Wanne ist eine Vielzahl von vertikal beweglichen Kohlenstoff-Anoden angebracht. Die Elektrolyse zersetzt das Aluminiumoxid in Aluminium und Sauerstoff, so dass das Aluminiumoxid ständig als Rohstoff in den Elektrolyten eingebracht werden muss.

[0003] Zwischen Anode und Kathode wird eine Gleichspannung von typischerweise 2-5 V angelegt. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Kryolith bei 1000 °C beträgt $2.8 \pm 0.02 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Bei Zugabe von Al_2O_3 sinkt die Leitfähigkeit ab, weshalb der Al_2O_3 -Gehalt in der Schmelze zweckmässigerweise möglichst niedrig, d.h. beispielsweise kleiner als 4 Gew.%, eingestellt wird. Ungefähr 40 % der elektrischen Energie wird infolge des elektrischen Widerstandes im Bad in Wärme umgesetzt und ermöglicht die Aufrechterhaltung der Arbeitstemperatur des Elektrolyten. Der andere Teil der elektrischen Energie bewirkt die eigentliche Elektrolyse, also die Abscheidung des Aluminiums an der Kathode und des Sauerstoffs an der Anode. Da das flüssige Aluminium bei der Arbeitstemperatur mit einer Dichte von 2.3 g/cm³ spezifisch schwerer ist als der Kryolith mit einer Dichte von ca. 2.1 g/cm³, sammelt sich das Aluminium am Boden der Wanne zu einem Metallbad. Der Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, so dass die Anode abbrennt und nach ein paar Wochen verbraucht ist. An der Oberseite des Bades bildet sich eine feste Kruste aus Kryolith und Tonerde, welche jeweils zum Nachdosieren der Tonerde durchstossen werden muss.

[0004] Aufgrund der Löslichkeit des Aluminiumoxids in geschmolzenem Kryolith kann die Schmelzflusselektrolyse des Aluminiumoxids (Tonerde) bei Zugabe von weiteren Schmelzmitteln bei Temperaturen von etwa 940 °C bis 980 °C durchgeführt werden. Als weitere Schmelzmittel enthält die Kryolithschmelze - neben dem Aluminiumoxid - den Schmelzpunkt erniedrigende Substanzen, wie beispielsweise AlF_3 , LiF , CaF_2 und/oder MgP_2 . Dabei kann durch die Zugabe von AlF_3 die Liquiduslinie des ternären Systems Kryolith/ Al_2O_3 / AlF_3 mit einer quadratischen Beziehung erniedrigt werden, wobei eine Zugabe von beispielsweise 10 Gew.-% AlF_3 eine Erniedrigung der eutektischen Schmelztemperatur um etwa 25 °C bewirkt. Wegen dieser Abhängigkeit der eutektischen Schmelztemperatur von der AlF_3 -Konzentration ist das Bestreben naheliegend, mit hohen AlF_3 -

Konzentrationen zu arbeiten.

[0005] Die Verwendung eines Elektrolyten mit hoher AlF_3 -Konzentration und demzufolge tiefer eutektischer Schmelztemperatur zeigt zudem weitere Vorteile:

- durch die tiefere Elektrolyttemperatur sind die Elektrolytkomponenten chemisch weniger aggressiv, so dass die Lebensdauer der Elektrolysezelle verlängert wird. Zudem wird der Anodenverbrauch erniedrigt.
- durch die tiefere Elektrolyttemperatur verringert sich die Löslichkeit von Aluminium im Elektrolyten, was eine höhere Stromausbeute ergibt;

[0006] Durch die Zugabe von AlF_3 sinkt jedoch die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten, d. h. der elektrische Badwiderstand wird erhöht. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Elektrodenabstand bestimmen die Zellenspannung. Da die Elektrolysezellen mit konstanter Stromstärke gefahren werden, erhöht sich durch die Zugabe von AlF_3 somit die Elektrolyttemperatur, wobei durch die gegenüber der eutektischen Schmelztemperatur erhöhte Elektrolyttemperatur der Wirkungsgrad der Elektrolysezelle erniedrigt und damit die zur Herstellung von 1 kg Aluminium benötigte Energie erhöht wird.

[0007] Um den Wirkungsgrad der Elektrolysezellen zu optimieren, wird ein hoher Überschuss von AlF_3 bevorzugt. Dieser Überschuss wird als Mol- bzw. Gewichtsverhältnis von NaF zu AlF_3 unter Einbeziehung des Kryolithen oder als prozentualer Anteil des überschüssigen, freien AlF_3 ausgedrückt. Im Folgenden wird die zweite Variante gewählt. Üblicherweise wird heutzutage mit einem Überschussanteil von AlF_3 von mehr als 10 Gew.-% gearbeitet.

[0008] Bei Elektrolyten mit einem AlF_3 -Gehalt von 10 Gew.-% und darüber treten im Allgemeinen Schwankungen in der AlF_3 -Konzentration mit einer Wellenlänge von typischerweise mehreren Tagen, beispielsweise 10 bis 30 Tagen, auf. Dabei schwankt der AlF_3 -Gehalt langsam innerhalb weiter Grenzen, beispielsweise im Bereich von 6 bis 20 Gew.-%. Mit diesen Schwankungen des AlF_3 -Gehaltes sind entsprechend der oben beschriebenen Abhängigkeit auch Temperaturschwankungen, beispielsweise im Bereich von 930 bis 990 °C, verbunden.

[0009] Demnach bewirkt ein hoher AlF_3 -Gehalt im Elektrolyten im Allgemeinen eine instabile Elektrolyttemperatur, welche die Stromausbeute, d.h. den Wirkungsgrad, und die Lebensdauer der Elektrolysezelle herabsetzt.

[0010] Im Weiteren ergeben sich Elektrolyttemperaturschwankungen beispielsweise infolge einer Veränderung des Kathoden-Anoden-Abstandes wegen des unvermeidbaren Anodenverbrauches oder aufgrund von Schwankungen der Al_2O_3 -Konzentration. Solche Schwankungen dauern typischerweise einige Minuten

bis einige Stunden.

[0011] Durch Verdampfen und durch Reaktion mit in der Tonerde enthaltenem Na_2O erfolgt während der Aluminiumelektrolyse stets ein Verlust von AlF_3 . Die Zugabe von AlF_3 wurde früher aufgrund von Tabellen, welche die zuzugebenden Einheiten in Abhängigkeit der Badtemperatur und dem einzustellenden AlF_3 -Gehalt auflisteten, vorgenommen. Um den effektiven Zustand der Elektrolysezelle zu berücksichtigen und damit den Wirkungsgrad der Zellen zu verbessern, hat es sich gezeigt, dass eine optimale Regulierung und Stabilisierung der Elektrolysezellen die periodische, messtechnische Erfassung und Berücksichtigung der Zellenparameter bedingt.

[0012] EP-B1 0 455 590 beschreibt ein Verfahren zur Regulierung eines wenigstens bei 10 Gew.-% liegenden AlF_3 -Gehaltes im Bad einer Elektrolysezelle zur Aluminiumherstellung, bei dem aufgrund einer Analyse des Zustandes der Aluminiumelektrolysezelle mit einer Modellrechnung die optimale Zeitverschiebung zwischen der Zugabe von AlF_3 und deren Wirkung im Elektrolyten ermittelt und die Zugabe von AlF_3 unter Vorgabe eines bestimmten AlF_3 -Gehaltes in Berücksichtigung der Zeitverschiebung berechnet und dem Elektrolyten zugegeben wird.

[0013] Gemäss der Lehre von EP-B1 0 195 142 kann die Messung des AlF_3 -Gehaltes in einem stationären Zustand der Elektrolysezelle durch eine Temperaturmessung ersetzt werden. Dabei gilt in einem Bereich von $\pm 10^\circ\text{C}$ um den Temperatur-Sollwert eine im Wesentlichen lineare Beziehung zwischen AlF_3 -Konzentration und Elektrolyttemperatur.

[0014] Gemäss dem Stand der Technik wird zur Regulierung des AlF_3 -Überschusses im Bad einer Elektrolysezelle zur Aluminiumherstellung entweder die AlF_3 -Konzentration oder die Elektrolyttemperatur gemessen und als Verfahrensgrösse geregelt. Die Praxis hat nun gezeigt, dass die Regelung der AlF_3 -Konzentration alleine noch keinen optimalen Wirkungsgrad einer Elektrolysezelle garantiert.

[0015] Vorliegender Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein gegenüber dem bekannten Stand der Technik hinsichtlich des Wirkungsgrades verbessertes Verfahren zur automatischen Regulierung einer Aluminiumelektrolysezelle anzugeben.

[0016] Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass der Wirkungsgrad der Aluminiumelektrolyse optimiert wird, indem jeweils in bestimmten Intervallen aus einer mehrere Parameter umfassenden Serie von Messwerten der individuelle Zustand der Elektrolysezelle analysiert und aufgrund des aktuellen Zustandes und unter Berücksichtigung der früheren Zustände die für das weitere Elektrolyseverfahren optimale Elektrolyttemperatur und die optimale AlF_3 -Überschusskonzentration durch Berechnung und entsprechende Einstellung der für das weitere Elektrolyseverfahren benötigten Elektrolysesollspannung und AlF_3 -Zufuhr rate geregelt werden.

[0017] Das erfindungsgemässe Verfahren löst somit das Problem der Kontrolle der Elektrolyttemperatur und der AlF_3 -Überschusskonzentration in einer Aluminiumelektrolysezelle, wonach die AlF_3 -Konzentration im Elektrolyten einen direkten Einfluss auf die Elektrolyttemperatur hat, und beide Verfahrensparameter die Stromausbeute und damit den Energieverbrauch pro Kilogramm produzierten Aluminiums beeinflussen.

[0018] Hinsichtlich des erfindungsgemässen Verfahrens bezieht sich der Begriff "optimal" auf die für eine vorgegebene Elektrolysezelle bestmögliche Elektrolyttemperatur bzw. AlF_3 -Überschusskonzentration, welche wirtschaftlich den höchstmöglichen Wirkungsgrad erbringen.

[0019] Der individuelle Zustand der Elektrolysezelle zu einem bestimmten Zeitpunkt wird durch Analyse einer aus mehreren Parametern umfassenden Serie von Messwerten bestimmt. Dazu zählen beispielsweise die Elektrolyt- oder Badtemperatur, die Badzusammensetzung, die angelgte Elektrolysesollspannung, der Zeitplan für den Anodenwechsel usw. Aufgrund dieser Messwerte für den aktuellen Zustand der Elektrolysezelle und unter Berücksichtigung der früheren Zustände wird gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren die für die Erreichung des gewünschten Verlaufes der Elektrolyttemperatur und der AlF_3 -Überschusskonzentration erforderliche Elektrolysesollspannung und die AlF_3 -Zufuhr rate berechnet und entsprechend geregelt.

[0020] Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt die automatische Regulierung der Elektrolyttemperatur und der AlF_3 -Überschusskonzentration im Bad einer Elektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium aus in einer Kryolithschmelze gelöstem Aluminiumoxid bei gleichzeitiger Minimierung der Schwankungen des AlF_3 -Gehaltes und der Elektrolyttemperatur, wobei die Regulierung der AlF_3 -Konzentration ohne Einbezug neutralisierender Zusätze, wie beispielsweise Soda oder Natriumfluorid, durchgeführt wird.

[0021] Die Berechnung der Zufuhr rate von AlF_3 geschieht bevorzugt dadurch, dass in vorbestimmten Intervallen n die Elektrolyttemperatur T_n und bevorzugt zusätzlich der prozentuale Anteil C_n an freiem AlF_3 im Elektrolyten gemessen werden, und bei normal arbeitender Zelle eine AlF_3 -Zufuhr rate A_{n+1} für das Intervall $n+1$ gemäss den nachfolgenden Verfahrensschritten berechnet und die entsprechende Menge an AlF_3 dem Elektrolyten während dem Intervall $n+1$ portionenweise oder kontinuierlich zugegeben wird:

a) Berechnung einer Standardzugabe $F_0(t)$ in Funktion des Elektrolysenzellenalters t und des Nennstromes I_N , wobei $F_0(t)$ den mittleren AlF_3 -Bedarf pro Zeiteinheit für die im stationären Zustand bei einer vorgegebenen Elektrolyt-Solltemperatur T_{soll} arbeitende Elektrolysezelle bezeichnet;

b) Sofern ein C_n -Wert gemessen und der gemessene C_n -Wert innerhalb vorbestimmter Grenzwerte

liegt, Berechnung einer ersten Korrektur F_n aufgrund der Abweichungen von T_n und C_n von entsprechenden, vorgegebenen Sollwerten T_{soll} und C_{soll} gemäss der Massgabe:

$$F_n = k_T (T_n - T_{soll}) - k_C (C_n - C_{soll}),$$

wobei k_T und k_C für die verwendete Elektrolysezelle charakteristische, vorbestimmte Parameter bezeichnen; und sofern kein innerhalb vorgegebener Grenzwerte liegender C_n -Wert verfügbar ist, Berechnung einer ersten Korrektur F_n aufgrund der Abweichung von T_n vom vorgegebenen Sollwert T_{soll} gemäss der Massgabe:

$$F_n = k_L (T_n - T_{soll}),$$

wobei k_L ein für die verwendete Elektrolysezelle charakteristischer, vorbestimmter Parameter bezeichnet;

c) Ermittlung der während dem Intervall n und dem Intervall $n-1$ gemessenen, mittleren Elektrolysespannung U_M ;

d) Ermittlung der mittleren, während dem Intervall n und dem Intervall $n-1$ täglich zugegebenen AlF_3 -Menge;

e) Für den Fall, dass

(i) die gemäss c) ermittelte, mittlere Elektrolysespannung U_M um nicht mehr als einen vorgegebenen Wert ΔU von einer Standardspannung U_s abweicht, und

(ii) die gemäss d) ermittelte, mittlere tägliche Zugabe von AlF_3 geringer als ein vorgegebener Wert C_m ist, Berechnung einer zweiten Korrektur F_{Trend} gemäss der nachfolgenden Massgabe:

$$F_{Trend} = k_{Trend} \cdot \frac{T_n - T_{n-1}}{\Delta t}$$

wobei Δt die Zeitspanne zwischen der Messung n und der Messung $n-1$ in Tagen und k_{Trend} einen für die verwendete Elektrolysezelle charakteristischen, vorbestimmten Parameter bezeichnen; und

falls die Bedingungen (i) und (ii) nicht erfüllt sind, $F_{Trend} = 0$ gilt;

f) Berechnung einer neuen, für das während dem darauf folgenden Intervall $n+1$ gültige AlF_3 -Zufuhr rate A_{n+1} gemäss der nachfolgenden Massgabe:

$$A_{n+1} = F_0(t) + F_n + F_{Trend},$$

g) Falls A_{n+1} kleiner oder gleich einem vorgegebenen, oberen Grenzwert A_o und grösser oder gleich einem vorgegebenen, unteren Grenzwert A_u ist, und der während dem Intervall n gemessene Wert C_n kleiner als ein vorgegebener Maximalwert C_{max} ist, Zufuhr von AlF_3 gemäss dem Wert A_{n+1} während dem nachfolgenden Intervall $n+1$, und falls A_{n+1} grösser als A_o , Zufuhr von AlF_3 gemäss dem oberen Grenzwert A_o , und falls A_{n+1} kleiner als A_u , oder C_n grösser oder gleich dem Wert C_{max} ist, Zufuhr von AlF_3 gemäss dem unteren Grenzwert A_u ;

h) Periodische Wiederholung der Verfahrensschritte a) bis g) bis die Elektrolyse beendet wird.

[0022] Vorstehendes Verfahren zur Berechnung und Regulierung der AlF_3 -Zufuhr gilt nur für die normal arbeitende Zelle. Demnach muss in jeder Periode n geprüft werden, ob die Zelle normal arbeitet, d.h. ob sich die Elektrolysezelle während der Periode n in einem innerhalb vorgegebener Parameter-Grenzwerte liegenden, normalen Zustand befindet. Bei Feststellung eines nicht normalen Zustandes wird durch Eingriffe eines Operators der Zustand der Elektrolysezelle solange verändert, bis ein normaler Zustand der Elektrolysezelle erreicht ist. Erst nach Erreichen eines normalen Zustandes wird die Berechnung und Zugabe von AlF_3 gemäss den vorbeschriebenen Verfahrensschritten a) bis h) weitergeführt.

[0023] Die Parameter k_T , k_C , k_L und k_{Trend} sind für eine gegebene Elektrolysezelle charakteristische Parameter, welche u.a. von der Grösse der Zelle, der Elektrolytmenge, von der Stromstärke und von der gewünschten Korrekturgeschwindigkeit allfälliger AlF_3 - und Elektrolyttemperaturschwankungen abhängen. Die entsprechenden Parameterwerte können durch statistische Analysen der Abhängigkeiten der Temperaturwerte T_n und der AlF_3 -Überschusskonzentration von der jeweils zugeführten AlF_3 -Menge und von den jeweiligen Elektrolysespannungsänderungen bestimmt werden.

[0024] Der normal arbeitende Zustand einer für das erfindungsgemässe Verfahren eingesetzten Elektrolysezelle ist dann gegeben, wenn während einem vorgegebenen Zeitintervall Δt die folgende Bedingungen i) bis iv) allesamt erfüllt sind:

i) während dem Zeitintervall Δt die Elektrolyttemperatur T innerhalb eines Wertebereiches zwischen $920^\circ C < T < 990^\circ C$ liegt;

ii) der elektrische Badwiderstand stabil ist;

iii) die normale, d.h. kontinuierliche oder in vorbestimmten Abständen zu erfolgende Tonerdezufuhr in die Kryolithschmelze nicht unterbrochen ist;

iv) das Zellenalter wenigstens 30 Tage, bevorzugt zwischen 30 und 150 Tagen und insbesondere mehr als 100 Tage beträgt.

[0025] Das Zeitintervall Δt im Sinne von (i) bezeichnet zweckmässigerweise die Zeitspanne zwischen der letzten und der vorletzten Temperaturmessung, wobei Δt vorzugsweise etwa einen Tag dauert.

[0026] Im Rahmen der Erfindung gilt der elektrische Badwiderstand im Sinne von (ii) typischerweise als stabil, wenn das elektrische Badwiderstandsrauschen einen Wert von $0.5 \mu\Omega$ während 30 Minuten pro Tag nicht überschreitet. Dabei ist das elektrische Badwiderstandsrauschen definiert als Differenz des während einem Zeitintervall von einer Minute gemessenen maximalen elektrischen Badwiderstandes vom während demselben Zeitintervall gemessenen minimalen elektrischen Badwiderstand.

[0027] Für nicht normal arbeitende Zellen, muss der Zustand der Elektrolysezelle durch Eingriffe eines Operators solange verändert werden, bis alle Bedingungen (i) bis (iv) erfüllt sind. Danach kann das erfindungsgemässe Verfahren wieder angewendet werden. Dabei kann die zeitverzögerte Wirkung nach einer AlF_3 -Zugabe gemäss dem in EP-B1 0 455 590 beschriebene Verfahren berücksichtigt werden. Befindet sich der Elektrolyt in einem nicht-normalen Zustand, in dem der Elektrolyt mit AlF_3 übersättigt ist, kann ein neutralisierendes Mittel, wie Soda oder NaF , zugegeben werden. Im Weiteren kann zur Einstellung eines normalen Zustandes auch die Elektrolysespannung angepasst werden.

[0028] Die Parameter für die tägliche Standardzugabe $F_0(t)$ zum Ausgleich des täglichen AlF_3 -Verlustes im Elektrolyten bedingen die ungefähre Kenntnis des mittleren AlF_3 -Bedarfes pro Zeiteinheit bei einer stationär arbeitenden Elektrolysezelle mit einer beim Sollwert T_{soll} liegenden Elektrolyttemperatur und können durch Vorversuche oder durch die bekannten, täglichen Zugaben von AlF_3 während des vorhergehenden Elektrolyseverfahrens bestimmt werden. Die Standardzugabe ist abhängig vom Zellenalter.

[0029] Falls die Elektrolysezelle mit konstanter Stromstärke betrieben wird, kann die Standardzugabe $F_0(t)$ nach folgender Massgabe berechnet werden:

$$F_0(t) = k_a - k_b \exp(-t/\tau)$$

[0030] Dabei bezeichnet t das Zellenalter in Tagen und τ eine vorbestimmte Zeitkonstante, deren Wert zwischen 150 und 350 Tage liegt. k_a und k_b bezeichnen Konstante, deren Wert vom Nennstrom, der geometrischen Abmessungen der Elektrolysezelle und der Kathode sowie vom Natriumfluorid- und Soda (Na_2CO_3)-Gehalt des Aluminiumoxids abhängen. Beispielhaft beträgt die Konstante k_a für eine Elektrolysezelle mit einem Nennstrom von 130 kA zwischen 13 und 17 kg AlF_3/Tag , wobei der entsprechende Wert für die Kon-

stante k_b typischerweise zwischen 20 und 25 kg AlF_3/Tag liegt.

[0031] Der Nennstrom bezeichnet die höchste, dauerhaft mögliche Stromstärke der Elektrolysezelle.

[0032] Die Elektrolyt-Solltemperatur T_{soll} bzw. der Sollwert des AlF_3 -Gehaltes C_{soll} wird aufgrund von Erfahrungswerten oder durch Ermittlung eines optimalen Wertes aufgrund von Vorversuchen vorgegeben. Durch die Vorgabe der Solltemperatur wird auch der Sollwert des AlF_3 -Gehaltes C_{soll} eindeutig vorbestimmt. Umgekehrt wird bei Vorgabe des Sollwertes C_{soll} auch die Solltemperatur T_{soll} eindeutig vorgegeben. Demnach richtet sich die Vorgabe für den AlF_3 -Sollwert C_{soll} nach der als optimal erachteten Elektrolyt-Solltemperatur T_{soll} . Diese kann beispielsweise mit etwa 12 Gew.-% AlF_3 erhalten werden. Die Solltemperatur kann während dem Verfahren aufgrund von Änderungen der Elektrolyseparameter an sich neu vorgegeben werden. Üblicherweise wird jedoch eine konstante Solltemperatur T_{soll} während der ganzen Lebensdauer einer Elektrolysezelle bevorzugt.

[0033] Die Solltemperatur T_{soll} beträgt bevorzugt wenigstens 950°C und höchstens 975°C . Ganz bevorzugt liegt T_{soll} im Bereich $960 \pm 3^\circ\text{C}$.

[0034] Der Sollwert C_{soll} des prozentualen Anteils an freiem AlF_3 im Elektrolyten beträgt bevorzugt wenigstens 10 Gew.-% und höchstens 13 Gew.-%. Ganz bevorzugt liegt C_{soll} bei 12 ± 0.2 Gew.-%.

[0035] Die aktuelle Elektrolyttemperatur T_n während der Periode n kann auf verschiedene Weise und an verschiedenen Orten der Elektrolysezelle bestimmt werden. Prinzipiell kann die Elektrolyttemperatur durch direkte Temperaturmessung im Elektrolyten bestimmt werden. Wegen der kurzzeitigen Schwankungen wird jedoch eine Temperaturmessung in der Wanne, insbesondere in den Seitenwänden der Elektrolysezelle, oder im flüssigen Aluminium am Wannenboden bevorzugt. Üblicherweise geschieht die Stromzufuhr zur Kathode mittels in die mit Kohlenstoff ausgekleidete Stahlwanne eingeführte Stahlträger, so dass die Temperaturmessung besonders bevorzugt mittels in Ausnehmungen des Stahlträgers eingeführte Temperaturmessvorrichtungen vorgenommen werden kann.

[0036] Die Messung des aktuellen T_n -Wertes kann kontinuierlich oder in vorgegeben Zeitintervallen vorgenommen werden. Die Messung des aktuellen C_n -Wertes geschieht zweckmässigerweise in vorgegebenen Zeitintervallen. Die Messung in vorgegebenen Zeitintervallen wird für die Bestimmung beider Werte, d.h. für die T_n - und C_n -Werte, bevorzugt, wobei im Allgemeinen ein Intervall von 24 Stunden für die stabile Prozessführung ausreichend ist.

[0037] In einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt die Messung der C_n - und T_n -Werte simultan.

[0038] Die zur Berechnung von F_n benötigte Konstante k_T liegt im Bereich von 0.4 bis 1.3 kg $\text{AlF}_3/^\circ\text{C}$ und insbesondere bei 0.73 ± 0.02 kg $\text{AlF}_3/^\circ\text{C}$. Die ebenfalls

zur Berechnung von F_n benötigte Konstante k_C liegt im Wertebereich von 2.5 bis 7.0 kg $\text{AlF}_3/^\circ\text{C}$ und insbesondere bei 4.4 ± 0.1 kg $\text{AlF}_3/^\circ\text{C}$. Die im Falle des Fehlens eines innerhalb gewisser, vorgegebener Grenzen liegenden C_n -Wertes zur Berechnung von F_n benötigte Konstante k_L liegt im Bereich von 0.9 bis 2.5 kg $\text{AlF}_3/^\circ\text{C}$ und insbesondere bei 1.46 ± 0.04 kg $\text{AlF}_3/^\circ\text{C}$.

[0039] Die für die Bedingung (i) zur Berechnung von F_{Trend} genannte Abweichung ΔU liegt bevorzugt zwischen 0 und 0.2 V und insbesondere im Bereich 100 ± 5 mV. Die Standardspannung U_s ist vorbestimmt und kann dem Wert der Elektrolyse-Sollspannung entsprechen.

[0040] In einer weiteren bevorzugten Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens, wird für die Berechnung einer zweiten Korrektur F_{Trend} gemäss Verfahrensschritt (e) die folgende weitere und gegenüber den Bedingungen (i) und (ii) zusätzliche Bedingung angefügt:

(iii) seit der vorletzten Temperaturmessung T_{n-1} ist kein Soda zugegeben worden.

[0041] Der vorgegebene Maximalwert C_{max} für den AlF_3 -Gehalt im Elektrolyten liegt bevorzugt im Bereich von 14 bis 17 Gew.-% und liegt besonders bevorzugt bei 16 Gew.-%.

[0042] Die Zuführung des für das erfindungsgemässe Verfahren benötigten AlF_3 erfolgt beispielsweise portionenweise in bestimmten Zeitintervallen. Eine Anpassung der AlF_3 -Zufuhr kann dabei durch Anpassung der intervallweise zugeführten AlF_3 -Menge und/oder durch Veränderung des Zeitintervalls geschehen. Die Zufuhr von AlF_3 kann auch kontinuierlich mittels einer Dosiervorrichtung, vorzugsweise mittels einer programmgesteuerten Dosiervorrichtung, erfolgen.

[0043] Üblicherweise reicht zur Durchführung einer stabilen Elektrolyse die Messung der T_n - und C_n -Werte in Abständen von mehreren Stunden aus. Im Allgemeinen genügt eine tägliche Messung der T_n - und C_n -Werte und eine entsprechende Anpassung der AlF_3 -Zufuhr.

[0044] Beispielhaft für eine Elektrolysezelle mit einem Nennstrom von 130 kA liegt der obere Grenzwert A_o für die AlF_3 -Zufuhr A_{n+1} im Bereich von 20 bis 60 kg AlF_3/Tag , bevorzugt zwischen 30 und 35 kg AlF_3/Tag und insbesondere im Bereich 33 ± 1 kg AlF_3/Tag . Ebenfalls beispielhaft für eine Elektrolysezelle mit einem Nennstrom von 130 kA liegt der untere Grenzwert A_u für die AlF_3 -Zufuhr A_{n+1} im Bereich von 0 bis 20 kg AlF_3/Tag , bevorzugt 0 bis 7 kg AlF_3/Tag und insbesondere im Bereich 3 ± 0.5 kg AlF_3/Tag .

[0045] Die Berechnung und Einstellung der Elektrolysesollspannung geschieht bevorzugt dadurch, dass in vorbestimmten Intervallen k die Elektrolytemperatur T_k gemessen wird, und bei normal arbeitender Zelle die Elektrolysesollspannung U für das nachfolgende Intervall $k+1$ gemäss der folgenden Massgabe eingestellt

wird:

- falls T_k kleiner als ein vorgegebener unterer Temperaturgrenzwert T_U ist, wird während der nachfolgenden Zeitspanne $\Delta t_{U,1}$ die Elektrolysesollspannung U um einen vorgegebenen Spannungserhöhungswert ΔU_E erhöht;

- falls T_k grösser oder gleich dem vorgegebenen unteren Temperaturgrenzwert T_U und kleiner als ein vorgegebener mittlerer Temperaturgrenzwert T_M ist, wird während der nachfolgenden Zeitspanne $\Delta t_{U,2}$ die Elektrolysesollspannung U um einen vorgegebenen Spannungserhöhungswert ΔU_E erhöht;

- falls T_k grösser als ein vorgegebener oberer Temperaturgrenzwert T_o ist, wird während der nachfolgenden Zeitspanne $\Delta t_{U,1}$ die Elektrolysesollspannung U um einen vorgegebenen Spannungsabsenkungswert ΔU_A verringert.

[0046] Die Temperaturgrenzwerte T_U , T_M und T_o sowie die Spannungserhöhungs- und Spannungsabsenkungswerte ΔU_E bzw. ΔU_A werden aufgrund der Eigenschaften der Elektrolysezelle, wie beispielsweise Grösse der Zelle, Elektrolytmenge, Nennstrom und von der gewünschten Korrekturgeschwindigkeit allfälliger AlF_3 - und Elektrolyttemperaturschwankungen, vorgegeben.

[0047] Der untere Temperaturgrenzwert T_U liegt bevorzugt im Temperaturbereich von 945 bis 954 $^\circ\text{C}$ und insbesondere bei 950 ± 0.5 $^\circ\text{C}$. Der mittlere Temperaturgrenzwert T_M liegt bevorzugt im Temperaturbereich von 955 bis 964 $^\circ\text{C}$ und insbesondere bei 955 ± 0.5 $^\circ\text{C}$. Der obere Temperaturgrenzwert T_o liegt bevorzugt im Temperaturbereich von 965 bis 985 $^\circ\text{C}$ und insbesondere bei 975 ± 0.5 $^\circ\text{C}$.

[0048] Der Spannungserhöhungswert ΔU_E liegt zweckmässigerweise im Bereich von 0 bis 170 mV und bevorzugt bei 120 ± 2 mV. Der Spannungsabsenkungswert ΔU_A liegt zweckmässigerweise im Bereich von 0 bis 80 mV und bevorzugt bei 60 ± 2 mV liegt.

[0049] Die Zeitintervalle $\Delta t_{U,1}$ und $\Delta t_{U,2}$ werden aufgrund der Eigenschaften der Elektrolysezelle vorgegeben. Die Zeitspanne $\Delta t_{U,1}$ liegt bevorzugt zwischen 35 und 50 Stunden und beträgt ganz bevorzugt 40 Stunden. Die Zeitspanne $\Delta t_{U,2}$ liegt bevorzugt zwischen 15 und 25 Stunden und beträgt ganz bevorzugt 20 Stunden.

[0050] Die Zeitintervalle n und k , d.h. das Zeitintervall für die Bestimmung der AlF_3 -Zufuhr A_{n+1} und das Zeitintervall k für die Bestimmung der künftigen Elektrolysesollspannung U , können gleich lang oder aber auch verschieden sein. Zudem können die Zeitintervalle k der Länge Δt_k (k ist dabei eine natürliche Zahl; Δt_k beschreibt Zeitdauer in Stunden) unterschiedlich lang sein. Beispielsweise kann die Intervalllänge Δt_k dem Wert $\Delta t_{U,1}$ und/oder $\Delta t_{U,2}$ entsprechen. Die Zeitintervalle n der Länge Δt_n (n ist dabei eine natürliche Zahl; Δt_n

beschreibt Zeitdauer in Tagen) sind zweckmässigerweise, jedoch nicht zwingend, gleich lang.

Patentansprüche

1. Verfahren zur automatischen Regulierung des Bades einer Elektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium aus in einer Kryolithschmelze gelöstem Aluminiumoxid, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wirkungsgrad der Aluminiumelektrolyse optimiert wird, indem jeweils in bestimmten Intervallen aus einer mehrere Parameter umfassenden Serie von Messwerten der individuelle Zustand der Elektrolysezelle analysiert und aufgrund des aktuellen Zustandes und unter Berücksichtigung der früheren Zustände die für das weitere Elektrolyseverfahren optimale Elektrolyttemperatur und die optimale AlF_3 -Überschusskonzentration durch Berechnung und entsprechende Einstellung der für das weitere Elektrolyseverfahren benötigten Elektrolysespannung und AlF_3 -Zufuhr rate geregelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in vorbestimmten Intervallen n die Elektrolyttemperatur T_n und bevorzugt zusätzlich der prozentuale Anteil C_n an freiem AlF_3 im Elektrolyten gemessen werden, und bei normal arbeitender Zelle eine AlF_3 -Zufuhr rate A_{n+1} für das Intervall $n+1$ gemäss den nachfolgenden Verfahrensschritten berechnet und dem Elektrolyten zugegeben wird:
 - a) Berechnung einer Standardzugabe $F_0(t)$ in Funktion des Elektrolysenzellenalters t und des Nennstromes I , wobei $F_0(t)$ den mittleren AlF_3 -Bedarf pro Zeiteinheit für die im stationären Zustand bei einer vorgegebenen Elektrolyt-Solltemperatur T_{soll} arbeitende Elektrolysezelle bezeichnet;
 - b) Sofern ein C_n -Wert gemessen und der gemessene C_n -Wert innerhalb vorbestimmter Grenzwerte liegt, Berechnung einer ersten Korrektur F_n aufgrund der Abweichungen von T_n und C_n von entsprechenden, vorgegebenen Sollwerten T_{soll} und C_{soll} gemäss der Massgabe:

$$F_n = k_T (T_n - T_{\text{soll}}) - k_C (C_n - C_{\text{soll}}),$$
 wobei k_T und k_C für die verwendete Elektrolysezelle charakteristische, vorbestimmte Parameter bezeichnen; und sofern kein innerhalb vorgegebener Grenzwerte liegender C_n -Wert verfügbar ist, Berechnung einer ersten Korrektur

tur F_n aufgrund der Abweichung von T_n vom vorgegebenen Sollwert T_{soll} gemäss der Massgabe:

$$F_n = k_L (T_n - T_{\text{soll}}),$$

wobei k_L ein für die verwendete Elektrolysezelle charakteristischer, vorbestimmter Parameter bezeichnet;

c) Ermittlung der während dem Intervall n und dem Intervall $n-1$ gemessenen, mittleren Elektrolysespannung U_M ;

d) Ermittlung der mittleren, während dem Intervall n und dem Intervall $n-1$ täglich zugegebenen AlF_3 -Menge;

e) Für den Fall, dass

- (i) die gemäss c) ermittelte, mittlere Elektrolysespannung U_M um nicht mehr als einen vorgegebenen Wert ΔU von einer Standardspannung U_s abweicht, und
- (ii) die gemäss d) ermittelte, mittlere tägliche Zugabe von AlF_3 geringer als ein vorgegebener Wert C_m ist, Berechnung einer zweiten Korrektur F_{Trend} gemäss der nachfolgenden Massgabe:

$$F_{\text{Trend}} = k_{\text{Trend}} \cdot \frac{T_n - T_{n-1}}{\Delta t},$$

wobei Δt die Zeitspanne zwischen der Messung n und der Messung $n-1$ in Tagen und k_{Trend} einen für die verwendete Elektrolysezelle charakteristischen, vorbestimmten Parameter bezeichnen; und falls die Bedingungen (i) und (ii) nicht erfüllt sind, $F_{\text{Trend}} = 0$ gilt;

f) Berechnung einer neuen, für das während dem darauf folgenden Intervall $n+1$ gültige AlF_3 -Zufuhr rate A_{n+1} gemäss der nachfolgenden Massgabe:

$$A_{n+1} = F_0(t) + F_n + F_{\text{Trend}},$$

g) Falls A_{n+1} kleiner oder gleich einem vorgegebenem, oberen Grenzwert A_o und grösser oder gleich einem vorgegebenem, unteren Grenzwert A_u ist, und der während dem Intervall n gemessene Wert C_n kleiner als ein vorgegebener Maximalwert C_{max} ist, Zufuhr von AlF_3 gemäss dem Wert A_{n+1} während dem

nachfolgenden Intervall $n+1$, und falls A_{n+1} grösser als A_0 , Zufuhr von AlF_3 gemäss dem oberen Grenzwert A_0 , und falls A_{n+1} kleiner als A_U , oder C_n grösser oder gleich dem Wert C_{max} ist, Zufuhr von AlF_3 gemäss dem unteren Grenzwert A_U ;

h) Periodische Wiederholung der Verfahrensschritte a) bis g) bis die Elektrolyse beendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine normal arbeitende Elektrolysezelle dann vorliegt, wenn während einem vorgegebenen Zeitintervall Δt , welches vorzugsweise der Zeitspanne zwischen der letzten und der vorletzten Temperaturmessung entspricht, die folgende Bedingungen i) bis iv) allesamt erfüllt sind:

i) die Elektrolyttemperatur T innerhalb eines Wertebereiches zwischen $920^\circ C < T < 990^\circ C$ liegt;

ii) der elektrische Badwiderstand stabil ist;

iii) die normale, d.h. kontinuierliche oder in vorbestimmten Abständen zu erfolgende Tonerdezufuhr in die Kryolithschmelze nicht unterbrochen ist;

iv) das Zellenalter wenigstens 30 Tage, bevorzugt zwischen 30 und 150 Tage und insbesondere mehr als 100 Tage beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich zu den Bedingungen (i) und (ii) des Verfahrensschrittes (e) für die Berechnung einer zweiten Korrektur F_{Trend} , welche von Null verschieden ist, zusätzlich die Bedingung

(iii) seit der vorletzten Temperaturmessung T_{n-1} ist kein Soda zugegeben worden, erfüllt sein muss.

5. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Solltemperatur T_{soll} wenigstens $950^\circ C$ und höchstens $975^\circ C$, und bevorzugt $960 \pm 3^\circ C$ beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sollwert C_{soll} des prozentualen Anteils an freiem AlF_3 im Elektrolyten wenigstens 10 Gew.-% und höchstens 13 Gew.-%, und bevorzugt 12 ± 0.2 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der vorgegebene Maximalwert C_{max} für den AlF_3 -Gehalt im Elektrolyten im Bereich

14 bis 17 Gew.-% und insbesondere bei 16 Gew.-% liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Messungen der C_n - und T_n -Werte simultan erfolgen.

9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in vorbestimmten Intervallen k die Elektrolyttemperatur T_k gemessen wird, und bei normal arbeitender Zelle die Elektrolysesollspannung U für das nachfolgende Intervall $k+1$ gemäss der folgenden Massgabe eingestellt wird:

- falls T_k kleiner als ein vorgegebener unterer Temperaturgrenzwert T_U ist, wird während der nachfolgenden Zeitspanne $\Delta t_{U,1}$ die Elektrolysesollspannung U um einen vorgegebenen Spannungserhöhungswert ΔU_E erhöht;

- falls T_k grösser oder gleich dem vorgegebenen unteren Temperaturgrenzwert T_U und kleiner als ein vorgegebener mittlerer Temperaturgrenzwert T_M ist, wird während der nachfolgenden Zeitspanne $\Delta t_{U,2}$ die Elektrolysesollspannung U um einen vorgegebenen Spannungserhöhungswert ΔU_E erhöht;

- falls T_k grösser als ein vorgegebener oberer Temperaturgrenzwert T_o ist, wird während der nachfolgenden Zeitspanne $\Delta t_{U,1}$ die Elektrolysesollspannung U um einen vorgegebenen Spannungsabsenkungswert ΔU_A verringert.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der untere Temperaturgrenzwert T_U im Temperaturbereich von 945 bis $954^\circ C$ und bevorzugt bei $950 \pm 0.5^\circ C$ liegt, der mittlere Temperaturgrenzwert T_M im Temperaturbereich von 955 bis $964^\circ C$ und bevorzugt bei $955 \pm 0.5^\circ C$ liegt, und der obere Temperaturgrenzwert T_o im Temperaturbereich von 965 bis $985^\circ C$ und bevorzugt bei $975 \pm 0.5^\circ C$ liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Spannungserhöhungswert ΔU_E im Bereich von 0 bis 170 mV und insbesondere bei 120 ± 2 mV liegt, und der Spannungsabsenkungswert ΔU_A im Bereich von 0 bis 80 mV und insbesondere bei 60 ± 2 mV liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zeitspanne $\Delta t_{U,1}$ zwischen 35 und 50 Stunden gewählt wird, und bevorzugt 40 Stunden beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zeitspanne $\Delta t_{U,2}$ zwischen 15

und 25 Stunden gewählt wird, und bevorzugt 20 Stunden beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

9



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 81 1170

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X,D	EP 0 455 590 A (ALUSUISSE LONZA SERVICES AG) 6. November 1991 (1991-11-06) * Seite 2, Zeile 46 - Seite 4, Zeile 11; Ansprüche 3,6 *	1	C25C3/20
X	ENTNER PETER M: "control of alf3 concentration", LIGHT METALS, 1992, PAGE(S) 369-374 XP002183961 Abschnitte "Simulation", "Control ...", "Practical ..."	1	
A	DE 198 05 619 A (HERAEUS ELECTRO NITE INT) 9. September 1999 (1999-09-09)		
A	WILSON M J: "Practical considerations used in the development of a method for calculating aluminium fluoride additions based on cell temperatures", LIGHT METALS, 1992, PAGE(S) 375-378 XP002183962		
A	GB 2 029 860 A (ALCAN RES & DEV) 26. März 1980 (1980-03-26)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25C
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 7. Mai 2002	
		Prüfer Hammerstein, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P/MC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 81 1170

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-05-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0455590	A	06-11-1991	AU 643006 B2	04-11-1993
			AU 7601591 A	07-11-1991
			CA 2041440 A1	05-11-1991
			DE 59105830 D1	03-08-1995
			EP 0455590 A1	06-11-1991
			ES 2075401 T3	01-10-1995
			NO 304748 B1	08-02-1999
			US 5094728 A	10-03-1992
			ZA 9103260 A	29-01-1992
DE 19805619	A	09-09-1999	DE 19805619 A1	09-09-1999
			AU 3027399 A	30-08-1999
			BR 9904777 A	08-03-2000
			CN 1256721 T	14-06-2000
			WO 9941432 A1	19-08-1999
			FR 2774701 A1	13-08-1999
			NO 994951 A	11-10-1999
			US 6183620 B1	06-02-2001
GB 2029860	A	26-03-1980	AU 531303 B2	18-08-1983
			AU 5063479 A	13-03-1980
			CA 1164401 A1	27-03-1984

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)